

2000-272962

Abstract of JP2000272962

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material for a suitable piezoelectric ceramic element without using Pb by using a specific composition of Bi, Na, K and TiO₂.

SOLUTION: The objective composition is expressed by the general formula $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$ wherein (x) is a molar ratio satisfying the formula $0.20 < x \leq 0.30$. The composition can be produced by using highly pure Bi₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂ and K₂CO₃ as main component raw materials and ≤ 2 wt.% additives such as Fe₂O₃ and Cr₂O₃, stoichiometrically mixing the components to get the above composition, mixing in ethanol for about 20 hr with a ball mill, calcining the mixture by keeping at about 800 deg.C for 1 hr, crushing for about 10 hr, granulating the powder using a polyvinyl alcohol as a binder, compression molding in the form of a disk having a prescribed dimension and baking the molded disk by keeping at about 1100 deg.C for about 2 hr.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-272962

(P2000-272962A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-79910

(22) 出願日 平成11年3月24日 (1999.3.24)

(71) 出願人 000134257

株式会社トーキン

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 佐々木 淳

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA02 AA06 AA09 AA11

AA14 AA16 AA19 AA21 AA22

AA23 AA34 AA35 BA10

(54) 【発明の名称】 圧電体磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 鉛を含有しない材料で大きな圧電特性を有する圧電体磁器組成物を提供すること。

【解決手段】 一般式 $[Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}]TiO_3$ で表わされ、 $0.20 < x \leq 0.30$ の組成範囲か、あるいは、各種添加物のうち、少なくとも一つを 2wt% 以下添加した圧電体磁器組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$ で表わされ、モル比 x が $0.20 < x \leq 0.30$ の範囲であることを特徴とする圧電体磁器組成物。

【請求項2】 前記圧電体磁器組成物は、添加物として、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 Co_2O_3 、 La_2O_3 、 BaCO_3 、 Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 のうち、少なくとも一つを $2\text{wt}\%$ 以下含むことを特徴とする請求項1記載の圧電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に、波動デバイス、センサー、アクチュエーター等の電子部品に好適な圧電体磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、圧電体材料としては、二成分で構成されるPZT (PbTiO_3 - PbZrO_3) 系セラミックスや、三成分で構成されるPCM [PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{TiO}_3$] 系セラミックスが主に用いられてきた。

【0003】 その理由としては、上記の材料が優れた圧電特性を示すことはもちろんであるが、それ以外でも、センサー、アクチュエーター、フィルター等、多種多様の用途に用いられる際、各用途に要求される特性も様々であり、要求に対応した圧電特性に適宜に得られるからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述した従来の圧電体材料には、次のような欠点がある。即ち、これらの材料の主成分は、酸化鉛であり、 $60\text{wt}\%$ 以上も含有している。酸化鉛は、低温でも揮発性が高く、仮焼、焼結工程において、大気中に微量でも放出される可能性がある。

【0005】 また、産業廃棄物中から溶出することも考えられる。また、これらの対策のための設備投資に膨大な費用を投じなければならない点も大きな問題である。

【0006】 従って、本発明は、鉛を含有せず、かつ、圧電セラミック素子の材料として実用可能な圧電体磁器組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、この問題を解決するための手段として、鉛を含まない $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$ 系であって、実用可能な圧電特性を有する圧電体材料が得られる。

【0008】 即ち、本発明は、一般式 $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$ で表わされ、モル比 x が $0.20 < x \leq 0.30$ の範囲である圧電体磁器組成物である。

【0009】 また、本発明は、前記圧電体磁器組成物が、添加物として、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 Co_2O_3 、 La_2O_3 、 BaCO_3 、 Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 のうち、少なくとも一つを $2\text{wt}\%$ 以下含む圧電体磁器組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0011】 (第1の実施の形態) まず、本発明の第1の実施の形態について説明する。主成分原料として、化学的に高純度である Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 、 K_2CO_3 を用いた。

【0012】 これらを一般式 $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) + 添加物 ($2\text{wt}\%$ 以下) に対し化学量論的に配合し、ボールミルによりエタノール中で20時間混合した。

【0013】 これを 800°C で1時間保持して仮焼し、次に、10時間粉碎を行った。バインダーとしてポリビニールアルコールを用い造粒し、圧力 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径 20mm 、厚さ 1mm の円板状に加圧成形した。焼成は、温度 1100°C で、2時間保持して行った。

【0014】 この焼結体の両面に銀電極を設け、 100°C シリコンオイル中で直流電圧 $4\text{kV}/\text{mm}$ を電極間に加え、厚み方向に分極を行った。

【0015】 これらの試料について、圧電及び誘電的性質の測定を行った。圧電測定は、LFインピーダンスアナライザーを用い、共振-反共振法により電気機械結合係数、機械的品質係数を算出した。また、誘電特性は、LCRメータを用いて測定周波数 1MHz で測定を行った。

【0016】 表1は、本発明の実施の形態による $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.5}]\text{TiO}_3$ ($x: 0.1 \sim 0.5$) で示される圧電体磁器組成物の圧電及び誘電特性 (電気機械結合係数 k_{33} 、 k_p 、 k_t 、機械的品質係数 Q_m 、比誘電率 $\epsilon_{33}^t/\epsilon_0$) を示す。

【0017】

【表1】

X	k_{33}	k_p	k_t	Q_m	$\epsilon_{33}^t/\epsilon_0$
0.1	30.8	14.3	33.5	439	359
0.15	31.9	29.0	35.3	241	541
0.2	36.1	29.5	38.2	207	552
0.21	41.8	31.4	42.3	195	635
0.25	41.2	27.0	41.8	109	1033
0.3	41.0	20.3	41.5	83	1018
0.31	34.1	18.9	37.9	82	812
0.35	33.6	16.5	35.6	76	531
0.4	32.1	16.8	33.2	84	628
0.5	28.5	17.5	30.9	109	752

【0018】表1に示すように、 x が0.21~0.30の範囲で比誘電率、電気機械結合係数が極大値を取ることが確認できた。その値は、 k_t で42.3%、 $\epsilon_{33}^t/\epsilon_0$ で1033と、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ($k_t=41.8\%$ 、 $\epsilon_{33}^t/\epsilon_0=82$)に比較して、比誘電率で大きな値が得られた。上記の範囲外では、電気機械結合係数が小さく、実用には不向きと考えられる。

【0019】また、X線回折で調査した結果、範囲で菱面体-正方晶間の結晶構造的な相境界が存在することが確認された。これは、PZT系磁器で構造的相境界で圧電特性が極大値を取るのと類似している。

【0020】(第2の実施の形態)次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。主成分原料として、化学的に高純度である Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 、 K_2CO_3 を用い、添加物として高純度である Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 Co_2O_3 、 La_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 を用いた。試料の作製方法及び測定方法は、第1の実施の形態と同様に行った。

【0021】表2は、 $[Bi_{0.5}(Na_{0.79}K_{0.21})_{0.5}]TiO_3$ に Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 MnO_2 、 Co_2O_3 を1~3wt%それぞれ添加した時の圧電及び誘電特性(電気機械結合係数 k_{33} 、 k_p 、 k_t 、機械的品質係数 Q_m 、比誘電率 $\epsilon_{33}^t/\epsilon_0$)を示す。

【0022】

【表2】

添加物	添加量 (wt%)	k_{33}	k_p	k_t	Q_m	$\epsilon_{33}^t/\epsilon_0$
Fe_2O_3	1	39.9	30.6	41.8	588	383
Fe_2O_3	2	41.4	31.8	42.0	945	127
Fe_2O_3	3	35.6	23.3	35.1	618	352
Cr_2O_3	1	40.6	29.4	42.0	542	432
Cr_2O_3	2	41.3	31.7	42.8	873	388
Cr_2O_3	3	33.6	26.7	35.5	621	124
NiO	1	40.7	31.3	42.3	616	518
NiO	2	41.0	32.6	41.9	912	205
NiO	3	28.6	22.5	30.4	413	487
MnO_2	1	41.1	30.9	43.2	615	476
MnO_2	2	41.0	31.1	42.5	1008	403
MnO_2	3	29.2	13.4	31.6	548	288
Co_2O_3	1	40.8	28.6	40.4	584	431
Co_2O_3	2	40.6	31.1	41.8	875	391
Co_2O_3	3	32.7	24.1	33.6	594	243

【0023】表2に示すように、各添加物とも、2wt%添加までは機械的品質係数 Q_m が飛躍的に向上した。また、電気機械結合係数も、添加しない場合と比較して、同等の値が得られた。

【0024】しかし、それ以上添加すると、電気機械結合係数の低下が見られた。よって、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 MnO_2 、 Co_2O_3 を、それぞれ2wt%添加することにより、機械的品質係数 Q_m を向上させることができ、フィルター、振動子等の用途に適用可能な特性が得られる。

【0025】表3は、 $[Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.25})_{0.5}]TiO_3$ に、 La_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 を1~3wt%それぞれ添加した時の圧電及び誘電特性(電気機械結合係数 k_{33} 、 k_p 、 k_t 、機械的品質係数 Q_m 、比誘電率 $\epsilon_{33}^t/\epsilon_0$)を示す。

【0026】

【表3】

添加物	添加量 (wt%)	k_{33}	k_p	k_t	Q_m	$\epsilon_{33}^t/\epsilon_0$
La_2O_3	1	44.8	35.1	46.6	83	1280
La_2O_3	2	49.3	38.2	51.7	86	1894
La_2O_3	3	32.8	24.6	35.8	91	1142
Ba_2CO_3	1	45.5	38.1	46.2	86	1314
Ba_2CO_3	2	48.9	40.4	49.9	53	1720
Ba_2CO_3	3	30.8	22.3	33.5	120	1018
Nb_2O_5	1	45.1	39.7	47.0	74	1368
Nb_2O_5	2	49.7	42.5	50.8	68	1842
Nb_2O_5	3	20.5	24.3	34.8	118	1142
Sb_2O_3	1	46.1	37.6	47.1	74	1491
Sb_2O_3	2	49.8	40.1	52.4	52	2001
Sb_2O_3	3	36.1	30.4	37.0	45	1249

【0027】表3に示すように、各添加物とも、2wt%添加までは、電気機械結合係数及び比誘電率 $\epsilon_{33}^t/\epsilon_0$ の飛躍的向上が確認できた。しかし、それ以上添加すると、電気機械結合係数の著しい低下が見られ、実用には適さない。よって、 La_2O_3 、 BaCO_3 、 Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 を、それぞれ2wt%まで添加することにより、高誘電率、高電気機械結合係数が望まれるアクチュエーター等の用途に適用可能な特性が得られる。

【0028】

【発明の効果】以上、説明したごとく、本発明によれば、環境対策として、鉛を含有しない材料で、大きな圧電特性を有する圧電体材料が得られる。更に、高い機械的品質係数 Q_m が望まれるフィルター、振動子、もしくは高い誘電率が望まれるアクチュエーター等の用途への適用を可能にする効果が期待できるものである。